

MANUFACTURE OF NEGATIVE ELECTRODE FOR SECONDARY BATTERY

Publication number: JP2000195503

Publication date: 2000-07-14

Inventor: NAKANISHI KUNIYUKI; SUZUKI ATSUSHI

Applicant: KAO CORP

Classification:

- International: H01M4/02; H01M4/04; H01M4/38; H01M4/02;
H01M4/04; H01M4/38; (IPC1-7): H01M4/02; H01M4/04

- European:

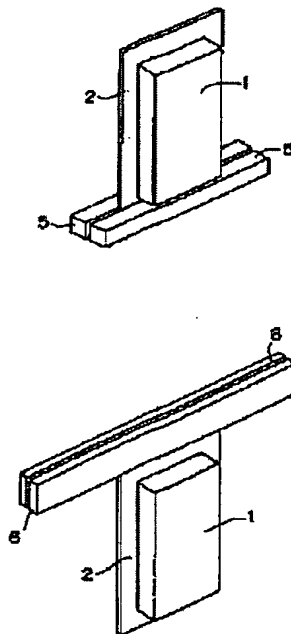
Application number: JP19980370698 19981225

Priority number(s): JP19980370698 19981225

Report a data error here

Abstract of JP2000195503

PROBLEM TO BE SOLVED: To stabilize electrical contact of a negative electrode body with a current collecting substrate and to enhance capacity density by forming a film made of a mixture of a negative active material made of Si or its compound and a material to be carbonized by heat treatment or a carbon material on opposite sides of a current collector substrate made of metallic foil or mesh, and uniformly baking both sides in a non-oxidizing atmosphere. **SOLUTION:** An Si compound used in a negative active material is a material to be converted into Si by baking, and silicon oxide and silicone resin are listed. As material to be carbonized by heat treatment, various kinds of organic resins and pitch are listed. It is important to uniformly bake both sides of a negative electrode current collector substrate 2 formed with a layer of a negative electrode body 1. From this reason, it is preferable that the end of the negative electrode current collector substrate 2 is interposed between supporting jigs 5, supported so as to stand inside a furnace, or the negative electrode current collector substrate 2 is suspended with a suspending jig 6 inside the furnace.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-195503
(P2000-195503A)

(43) 公開日 平成12年7月14日 (2000.7.14)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	D 5 H 0 1 4
4/04		4/04	A

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

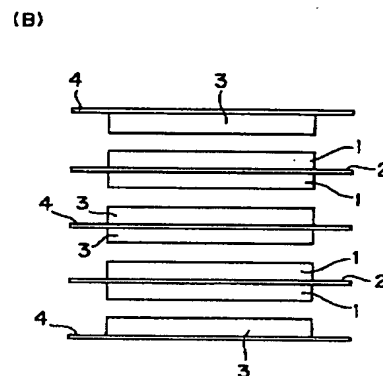
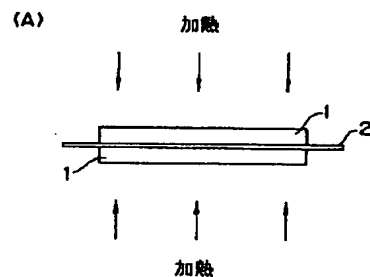
(21) 出願番号	特願平10-370698	(71) 出願人	000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
(22) 出願日	平成10年12月25日 (1998. 12. 25)	(72) 発明者	中西 邦之 和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会 社研究所内
		(72) 発明者	鈴木 淳 和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会 社研究所内
		(74) 代理人	100062144 弁理士 青山 葆 (外2名)
		Fターム(参考)	5H014 AA02 AA04 BB01 BB06 BB08 BB17 CC01 EE05 EE10

(54) 【発明の名称】 二次電池用負極の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ケイ素またはその化合物を活物質とした焼結型負極であって、多層積層型二次電池のための容量密度の高い負極の製造方法を提供する。

【解決手段】 ケイ素またはその化合物からなる負極活物質と、熱処理により炭化する材料または炭素材料との混合物を、集電体基板の両面に塗布し、非酸化性雰囲気中において両面均等に焼成することにより、集電体基板と両面の負極体を焼結一体化させる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極体と負極体を積層してなる二次電池に用いる負極の製造方法であって、ケイ素またはその化合物からなる負極活物質と、熱処理により炭化する材料または炭素材料とから成る混合物を、金属箔または金属メッシュよりなる集電体基板の両面に層形成し、非酸化性雰囲気中において両面均等に焼成する負極の製造方法。

【請求項2】 上記集電体基板を起立可能に支持して両面均等に焼成する請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 上記集電体基板を懸吊して両面均等に焼成する請求項1記載の製造方法。

【請求項4】 上記集電体基板片面を点接触または線接触支持して両面均等に焼成する請求項1記載の製造方法。

【請求項5】 上記集電体基板両面を多孔性シート材料により包囲して両面均等に焼成する請求項1記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は正極及び負極を積層してなる多層積層型二次電池に用いる負極の製造方法に関し、さらに詳細にはケイ素を負極活物質とする焼結型の多層積層型二次電池用負極の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】携帯用電子機器の普及に伴い、携帯機器の長時間使用を可能にするための、高容量の小型二次電池が要望されている。リチウム二次電池は現存する二次電池中で最も高い容量密度を達成可能であるため、かかる要望を満たすものとして期待され、高容量化のための改良が図られている。

【0003】かかるリチウム二次電池の高容量化手段として、負極活物質材料に、ケイ素またはその化合物を用いることが検討されている。例えば、WO98/24135号には、ケイ素またはその化合物を、有機材料または炭素材料の存在下で非酸化雰囲気中において焼成し、得られたケイ素／炭素複合焼成物をリチウム二次電池負極として用いることが開示されている。ケイ素／炭素複合焼成物は、従来負極に用いられている炭素材料に比べて2倍以上の容量密度を示す。

【0004】このケイ素／炭素複合焼成物は、従来の炭素材料と同様に粉体であるため、電池電極として使用するためには、電極体形状に一体化成型する必要がある。粉体活物質材料を電極体形状に成型する場合、一般的には塗膜法が用いられている。塗膜法とは、活物質材料、バインダー及び導電材等を混合した塗料を調整し、この塗料を金属箔等の集電体基板の両面に塗布することにより、電極を形成する方法である。しかしながら、塗膜法により形成した電極中に占める活物質材料の割合は約40体積%と低く、残りはバインダー、導電材といった本来

電気容量に寄与しないものにより占められている。

【0005】そこで、電極を実質的に活物質からなる焼結体で構成する試みがなされている。焼結体で構成した電極は、バインダーを含まず、さらに導電材を不要又は少量に減らすことができるため、活物質の充填密度を高め、電極単位体積当たりの容量を増大させることができる。例えば、特開平5-299090号公報には炭素質材料を焼結して負極を形成する方法が開示されている。しかしながら、かかる焼結体を用いた負極においては、集電体金属と焼結体との接触抵抗が大きいかつ不安定となり易く、電池の負荷特性が不安定化する問題があった。

【0006】また一方、高容量化のためには、電池内の負極体及び正極体の充填量が多い方が有利であるが、負極体及び正極体を単純に厚膜化したのでは、電解液と電極体の接触が不十分となるため、電極反応が均一に起こらず、電極単位体積当たりの容量が低下してしまう。そこで、一定の厚みの負極と正極を対向配置した素電池を、1つの電池外装缶内に複数個積層する多層積層型のリチウム二次電池の作製も検討されている。しかしながら、素電池を積層して電極体充填量を増加した場合、電池容量に寄与しない集電体基板の枚数が増加する問題があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、ケイ素またはその化合物を負極活物質とし、少なくとも2層の正極体を有する多層積層型二次電池のための焼結型負極であって、負極体と集電体基板の電気接触が安定であり、かつ容量密度の高い負極の製造方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明の負極製造方法は、ケイ素またはその化合物からなる負極活物質と、熱処理により炭化する材料または炭素材料とから成る混合物を、金属箔または金属メッシュよりなる集電体基板の両面に層形成し、非酸化性雰囲気中において両面均等に焼成することを特徴とする。

【0009】本発明の製造方法は負極集電体基板2の両面に負極体1を層形成して両面焼成するものであるため、例えば図1(A)に側面図を示すように、集電体基板の両面に負極体が焼結一体化した構造の負極を得ることができる。

【0010】かかる構造の負極を用いて構成した多層積層型電池の一例を図1(B)に側面図として示す。尚、図1(B)において、1は負極体、2は負極集電体基板、3は正極体、4は正極集電体基板である。図より明らかなように、本発明の方法により得られた負極を用いた場合、積層した上下の素電池の間で集電体基板を共有するため、容量密度の高い多層積層型電池を構成することができる。

10

20

30

40

50

【0011】また、集電体基板に負極体が焼結一体化しているため、負極体の容量密度が高く、かつ集電体基板と負極体の間の電気接触が良好かつ安定している。

【0012】またさらに本発明の製造方法は、負極体を層形成した集電体基板を、例えば、起立、懸吊、点接触若しくは線接触支持、又は多孔性シート材料により包囲した状態で両面均等に焼成するため、反りがなくかつ両面均等な特性の負極を得ることができる。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明の二次電池用負極の製造においては、まず、負極活物質であるケイ素またはその化合物と、熱処理により炭化する材料または炭素材料との混合物を、集電体基板の両面に層形成する。

【0014】負極活物質であるケイ素とはケイ素単体であり、ケイ素の化合物とは焼成によりケイ素に変化し得る化合物である。ケイ素に変化し得る化合物としては、例えば、酸化ケイ素などの無機ケイ素化合物や、シリコーン樹脂、有機ケイ素化合物等が挙げられる。負極活物質としては、ケイ素単体が最も好ましい。

【0015】熱処理により炭化する材料とは、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン等の熱可塑性樹脂、又はこれらの誘導体若しくは混合物若しくは共重合体、又はウレタン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フラン樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキッド樹脂、キシレン樹脂等の熱硬化性樹脂、又はこれらの誘導体若しくは混合物若しくは共重合体、又はナフタレン、アセナフチレン、フェナントレン、アントラセン、トリフェニレン、ピレン、クリセン、ナフタセン、ピセン、ペリレン、ペンタフェン、ペンタセン等の縮合系多環炭化水素化合物若しくはこれらの誘導体、又はこれらの混合物を主成分とするピッチなどが挙げられる。炭素材料とは、例えば、黒鉛、コークス、ピッチ炭化物、ガラス状炭素又はこれらの混合物である。尚、熱処理により炭化する材料と炭素材料を混合して使用しても良く、ピッチと黒鉛の混合物が最も好ましい。

【0016】集電体基板には、ステンレス、銅族及び白金族から選ばれた1つの金属を用いることができるが、導電性が高く、安価である銅が望ましい。また、箔、メッシュのいずれを用いても良いが、厚さ3〜100μmが望ましい。

【0017】負極体、即ちケイ素等及び炭素材料等の層形成は、例えば溶媒分散してスラリー化し、これを集電体基板に塗布、乾燥することにより行う。このための溶媒には、水系、非水系いずれも使用可能であり、例えば水やn-メチル-2-ピロリドン等を用いることができる。また、必要によりバインダーを添加しても良い。尚、負極体の密度と密着性向上のため、層形成後にプレス等により加圧することが好ましい。また、ケイ素等及

び炭素材料等をスラリー化せず、直接集電体基板上で圧縮成型すると同時に圧着して層形成を行っても良い。

【0018】次に、両面に負極体を層形成した集電体基板を、非酸化性雰囲気中において両面均等に焼成する。

【0019】非酸化性雰囲気とは、例えば窒素雰囲気、アルゴン雰囲気等である。非酸化性雰囲気において焼成することにより、層形成した負極体材料からケイ素と炭素の複合焼成物が生成する。この負極体においてはケイ素が活物質となり、炭素が導電材としての役割を果たす。一方、金属より成る集電体基板が酸化劣化することはない。

【0020】焼成は、400〜1500℃で行うことが好ましい。400℃未満の処理では炭素材料等の炭化が不十分であり、1500℃を超える熱処理では電池容量に寄与しない炭化ケイ素が生成するからである。

【0021】また、両面均等に、即ち両面同じ状態で加熱することが重要である。例えば、負極体を層形成した集電体基板を台上に平らに載せて焼成炉に入れた場合、表面の負極体は焼成雰囲気に接するが裏面の負極体は台に接している。このため、表裏の負極体で加熱速度が異なり、負極体からの揮発分の揮発量も異なる。したがって、焼成時に負極に反りが発生し、また表裏の充放電特性が異なった負極となる。

【0022】両面均等に焼成するためには、いくつかの手法を取ることが可能である。例えば、集電体基板を焼成炉内において起立可能に支持することにより、両面均等に焼成炉雰囲気に晒すことができる。起立可能に支持するには、例えば図2(A)に示すように、集電体基板2端部を支持用治具5により挟みこむ。

【0023】また、例えば図2(B)に示すように、集電体基板を焼成炉内において懸吊することにより両面均等に焼成炉雰囲気に晒しても良い。図2(B)において1は負極体、2は集電体基板、6は懸吊用治具である。

【0024】さらに、焼成炉内において集電体基板の片面を点接触または線接触支持することにより両面均等に焼成炉雰囲気に晒しても良い。例えば、図3(A)に示すように集電体基板2をメッシュ7によって線接触支持する。メッシュ7は集電体基板を支持可能な範囲において目が粗く、負極体1自身には接触しないことが望ましい。また、集電体基板2の四隅をピンなどによって点接触支持しても良い。

【0025】またさらに、例えば図3(B)に示すように、集電体基板2の両面を焼成炉内において多孔性シート材料8により包囲することにより、両面均等に焼成しても良い。多孔性シート材料とは、雰囲気気体を保持可能な多数の空孔を備えたシート材料である。集電体基板2を包囲できるような柔軟性を備え、かつ高い耐熱性を備えることが好ましい。例えば、カーボンクロスなどを用いることができる。周囲からの熱が多孔性シート材料8空孔中の雰囲気気体を介して表側及び裏側の負極体1

に伝わるため、両面均等に加熱される。また負極体 1 からの揮発分も両面均等に揮発する。

【0026】尚、集電体基板両面の負極体が均等に加熱され、負極体からの揮発分が均等に揮発可能であれば、その他のいかなる手法を用いても良い。

【0027】こうして得られた負極は、集電体基板の両面に負極体が焼結一体化した構造となり、集電体基板と負極体の間の電気接触が良好かつ安定している。また、反りがなくかつ両面均等な特性を有するものである。

【0028】

【実施例】実施例 1

（負極の作製）純度 99.9%、平均粒径 $7\mu\text{m}$ の多結晶ケイ素粉末（MEMC Electric Materials Inc. 製）90 重量部と、天然黒鉛（商品名：NG7、関西熱化学製）10 重量部を均一に混合したものに、ポリフッ化ビニリデン（商品名：PVDF #1100、呉羽化学製）の n -メチル-2-ピロリドン溶液（12 重量%）200 重量部を添加して、振動ミルにて均一な塗料を調整した。この塗料を、アブリケータを用いて $35\mu\text{m}$ 厚の銅箔上に両面塗布し、 80°C において 30 分間乾燥した。この塗布膜を $20\times 40\text{mm}$ の大きさに切り抜いた後、平板プレスにより圧着した。このサンプルを図 2（A）に示すように支持治具に立て、両面が焼成炉雰囲気に触れる状態にして窒素雰囲気下 800°C 3 時間焼成を行い、片面厚さ $100\mu\text{m}$ の両面一体型負極を得た。

【0029】（負極重量残率の評価）得られた両面一体型負極の 1 つより、表側及び裏側の電極体を取り外し、各々の重量残率を評価した。重量残率とは、負極体（塗料）の溶媒を除いた重量に対する焼結後の電極体重量の割合である。

【0030】（正極体の作製）炭酸リチウム粉末と炭酸コバルト粉末をモル比 1:2 となるよう混合し、イソプロピルアルコールを加え、ボールミルで湿式混合した後、イソプロピルアルコールを揮発させ、 800°C にて*

* 5 時間仮焼成した。次いでこれを粉砕し、 $20\times 40\text{mm}$ 、厚さ $200\mu\text{m}$ に加圧成型した後、 800°C にて 10 時間焼成し、正極体を得た。

【0031】（電池の作製）負極の表側及び裏側にセパレーターとしてポリエチレン多孔膜を挟んで正極体を配置した。電解液には、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶媒（体積比 1:1）に、六フッ化リン酸リチウムを 1mol/l 溶解したものをを用いた。こうして負極の表側と裏側に形成した 2 組の素電池から

10 成る積層電池を組み立てた。

【0032】（電池の評価）上記積層電池を室温で一昼夜放置した後、負極の表側及び裏側の充放電特性を比較するため、負極の表側及び裏側に形成した素電池の各々について独立に定電流一定電圧充放電試験を行い、放電容量を評価した。充放電電流値は 2.0mA とした。

【0033】実施例 2

負極作製において、サンプルを焼成炉内に吊るし、両面が焼成炉雰囲気と直接触れるようにして窒素雰囲気下 900°C 3 時間の焼成を行った以外は実施例 1 と同様の方法により電池の作製及び評価を行った。

【0034】実施例 3

負極作製において、サンプルをメッシュ台の上に載せ、両面が焼成炉雰囲気と直接触れるようにして窒素雰囲気下 600°C 3 時間の焼成を行った以外は実施例 1 と同様の方法により電池の作製及び評価を行った。

【0035】比較例

負極作製において、サンプルをグラファイト板上に平らに直接載せ、窒素雰囲気下 800°C 3 時間の焼成を行った以外は実施例 1 と同様の方法により電池の作製及び評価を行った。

【0036】負極重量残率及び電池放電容量の評価結果を表 1 に示す。

【0037】

【表 1】

	表側重量残率 (%)	裏側重量残率 (%)	表側放電容量 (mAh)	裏側放電容量 (mAh)
実施例 1	80	80	50	50
実施例 2	83	83	49	49
実施例 3	85	85	48	48
比較例 1	80	88	50	45

【0038】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明の負極製造方法によれば、ケイ素を負極活物質とし、集電体基板の両面に負極体が焼結一体化した構造の負極を得ることができる。このため、この負極を用いて容量密度の高い多層積層型電池を構成することができる。また、集電体基板と負極体の間の電気接触が良好かつ安定している。さらに、負極体を層形成した集電体基板を両

面均等に焼成するため、反りがなくかつ両面均等な特性を有する負極を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】（A）は本発明の製造方法に係る負極の一例を示す側面図であり、（B）は本発明の製造方法に係る負極を用いて構成した多層積層型電池の一例を示す側面図である。

【図 2】（A）及び（B）は各々本発明の製造方法にお

7

8

る焼成時の負極設置状態の一例を示す斜視図である。

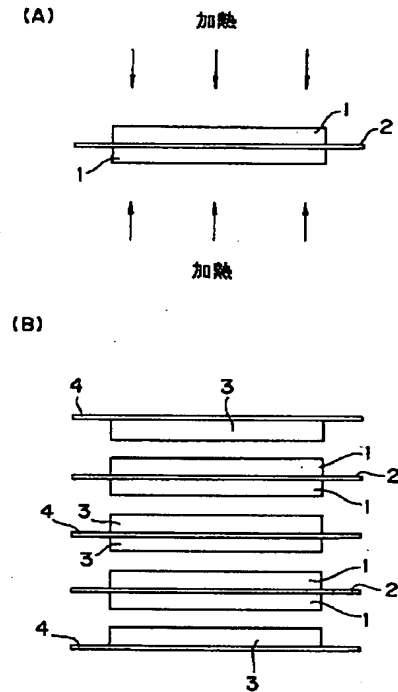
【図3】 (A)及び(B)は各々本発明の製造方法における焼成時の負極設置状態の一例を示す斜視図である。

【符号の説明】

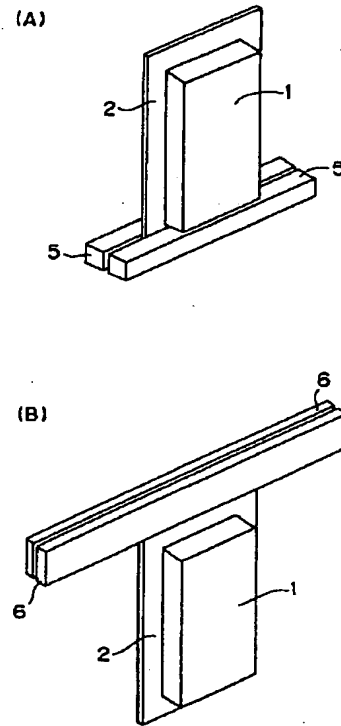
*

* 1 負極体、2 負極集電体基板、3 正極体、4 正極集電体基板、5 支持用治具、6 懸吊用治具、7 メッシュ、8 多孔性シート材料。

【図1】



【図2】



【図3】

